Ueber

Chinolinderivate

des

β-Naphtylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Seitz

aus München.

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, Hundskugel 3.

1888.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. v. MILLER, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für werthvolle Rathschläge, sowie für Ueberlassung von Zeit und Material meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Döbner und W. v. Miller haben bereits vor drei Jahren die beiden Naphtylamine mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure in Reaktion gebracht und so die entsprechenden Naphtochinaldine erhalten und auch kurz charakterisirt.[1]) Beinahe gleichzeitig hat Knorr[2]) nach seiner Chinolinsynthese durch Einwirkung von Acetessigester auf β-Naphtylamin eine Basis erhalten, welche er möglicherweise für identisch hielt mit der Döbner- v. Miller'schen. Behufs Identitätsnachweises beider Körper stellte nun Knorr nach dem Verfahren obengenannter Forscher das β-Naphtochinaldin dar und fand es beim Vergleich dieser Base mit der nach seiner Methode erhaltenen sonderbar, dass die Eigenschaften beider von einander abwichen und auch in der Zusammensetzung der Salze sich nicht unbedeutende Unterschiede ergaben.

Erwägt man aber, dass bei der Chinaldinreaktion aus dem β-Naphtylamin zwei isomere Basen entstehen können, je nachdem die Ringschliessung im Sinne der Phenanthren- oder im Sinne der Anthracenformel sich vollzieht, so kann es keineswegs befremden, wenn die beiden fraglichen Körper nicht identisch sind. Dennoch schien es höchst interessant, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen noch einmal auf ihre Identität zu prüfen und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Professors W. v. Miller eine genaue ververgleichende Untersuchung der zwei Basen durchzuführen versucht.

Zunächst war ich bestrebt, das erforderliche Ausgangsmaterial darzustellen. So leicht es mir gelang, nach der

[1]) Berl. Ber. XVII. 1711.
[2]) Berl. Ber. XVII. 543.

DÖBNER-v. MILLER'schen Methode die Base in grösserer Menge zu gewinnen, so schwer gelang mir dies bei Ausführung der KNORR'schen Synthese. Nach vergeblichen Bemühungen wandte ich mich brieflich an Herrn Dr. KNORR um gefällige Ueberlassung von einigem Material. Hiebei erfuhr ich nun die überraschende Thatsache, dass nach neueren Untersuchungen[1]) die nach der KNORR'schen Synthese erhaltenen und von ihm als α-methylirte Chinoline angesprochenen Basen die Methylgruppe nicht in der α-, sondern in der γ-Stellung besitzen und demnach zur Reihe der Lepidine und nicht Chinaldine gehören.

Somit erklärte sich leicht die Differenz der beiden vermeintlichen Naphtochinaldine und die mir eigentlich gestellte Aufgabe war dadurch gegenstandslos geworden.

Inzwischen hatte ich mir aber nach der Methode von DÖBNER und v. MILLER eine grössere Menge von β-Naphtochinaldin dargestellt, und war somit in der Lage, die Base genauer zu charakterisiren, als es genannte Forscher gethan haben und deren Constitution aufzuklären.

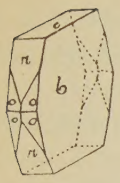
Es sei mir gestattet, die Ergebnisse meiner diessbezüglichen Untersuchungen mitzutheilen.

Die Condensation von β-Naphtylamin mit Paraldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure wurde in der von den Entdeckern angegebenen Weise durchgeführt und gelingt es ohne Schwierigkeiten, 70 g reine Base aus 100 g Naphtylamin zu erhalten; eine Ausbeute, welche wohl bisher bei keiner der dargestellten Chinaldinbasen erzielt wurde. Zu den bereits von DÖBNER und v. MILLER angegebenen Eigenschaften möchte ich nur noch einiges über die krystallographische Beschaffenheit der Base hinzufügen.

Aus Aether krystallisirt dieselbe in farblosen Tafeln. Herr Professor HAUSHOFER hatte die Güte, dieselben zu messen, und mir darüber folgendes mitzutheilen:

---

[1]) Ann. 236. 83. 90



Krystallsystem: rhombisch. Axenverhältniss: a : b : c = 0.6654 : 1 : 0.8140.

Kleine sehr lebhaft glänzende tafelförmige Krystalle der Combination:

$\infty \breve{P} \infty$ (010) = b; o P (001) = c; $\bar{P} \infty$ (101) = r; 2 P (221) = o.

Die Flächen von b, r und c sind in der Regel etwas vertieft und nicht eben; genaue Messungen gestatten nur die meist sehr kleinen Pyramidenflächen.

		Gemessen:	Berechnet:	
o : o = 221 : $2\bar{2}1$	=	142^0 25′	— —	Basiskante
o : o = 221 : $\bar{2}21$	=	116^0 44′	— —	Polkante
r : r = 101 : $10\bar{1}$	=	101^0 20′	101^0 28′	
o : c = 221 : 001	=	108^0 58′	108^0 48′	
o : b = 221 : 010	=	121^0 32′	121^0 38′	
o : r = 221 : 101	=	144^0 29′	144^0 30′	

Die aus Aether krystallisirte Basis, sowie die destillirte zeigt den Schmelzpunkt 82^0.

Mit Wasserdampf ist sie sehr schwer flüchtig.

Mit Säuren bildet sie leicht Salze, von denen folgende dargestellt wurden.

Chlorhydrat, $C_{14}\ H_{11}\ N.\ H\ Cl. + 2\ H_2\ O.$

Löst man die Base in heisser verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sofort das Chlorhydrat in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Salzsäure haltiges Wasser löst es noch schwieriger als reines.

Die Analyse bestätigt obige Formel.

0,3755 g lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0506 g H_2O entsprechend: 13,47 %.

0,2351 g lufttrockenes Salz gaben 0,1259 g Ag Cl entspr. 13,27 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N.HCl+2H_2O.$	
Cl: 13,37 %	13,27 %
H_2O: 13,55 %	13,47 %

Zum Beweis, dass der Verlust über Schwefelsäure nur Wasser war, wurde in dem so getrockneten Salz noch eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0,2432 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,1500 g AgCl entspr. 15,26 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N.HCl.$	
Cl: 15.46%	15,26%

Nitrat, $C_{14}H_{11}N.HNO_3+H_2O.$

Dasselbe wird erhalten durch Sättigung von verdünnter Salpetersäure mit der Basis bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt es dann in feinen weissen Nädelchen aus, welche beim Liegen an der Luft eine blass-rosarothe Farbe annehmen und dabei theilweise verwittern. In Wasser ist es leicht löslich.

Zufolge einer Stickstoff- und Wasser-Bestimmung kommt dem Salz obige Formel zu.

0,2178 g lufttrockenes Salz gaben: 20,25 ccm Stickstoff bei 20° und 717 mm Barometerstand, entsprechend 10,10% N.

0,6982 g lufttrockenes Salz gaben beim Stehen über Schwefelsäure 0,0444 g. H_2O ab, entspr. 6,36%.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N.HNO_3+H_2O$	
N: 10,21%	10,10%
H_2O: 6,05 %	6,36%

Sulfat, $C_{14}H_{11}N.H_2SO_4+2H_2O.$

Löst man die Base in verdünnter warmer Schwefelsäure und lässt erkalten, so scheidet sich das saure Sulfat in Form von äusserst feinen Nädelchen aus. In kaltem Wasser ist es nicht besonders leicht löslich, sehr leicht in heissem. Salzsäure bringt in der wässerigen Lösung des Sulfats eine Ausscheidung von Chlorhydrat hervor.

Bei der Analyse des Salzes ergaben sich folgende Resultate:

I. 0,2897 g lufttrockenes Salz gaben: 0,2064 g SO_4Ba entspr. 29,93 % SO_4H_2.

II. 0,2589 g lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0290 g H_2O entspr. 11,20 %.

III. 0,7464 g lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0824 g H_2O entspr. 11,04 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$	I.	II.	II.
SO_4H_2 : 29,97 %	29,93 %	—	—
H_2O : 11.01 %	—	11,20 %	11,04 %

Pikrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das pikrinsaure Salz wird in Form mikroskopischer Nädelchen erhalten beim Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung der Base und einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem löst es sich nur sehr schwer. Von Eisessig wird es leicht gelöst, ist aber aus dieser Lösung auch nur in mikroskopischen Nädelchen zu erhalten.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220—221°.

Die Stickstoffbestimmung bestätigt obige Formel.

I. 0,1534 g Substanz gaben: 19,15 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Barometerstand, entspr. 13,68 %.

II. 0,1263 g Substanz gaben: 16,2 ccm Stickstoff bei 22° und 718 mm Barometerstand, entspr. 13,78 %.

Berechnet für:	Gefunden	
$C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	I.	II.
N: 13,27 %	13,68 %	13,78 %

Jodmethylat, $C_{14}H_{11}N \cdot JCH_3$.

Als tertiäre Basis vermag das Naphtochinaldin ein Molekül Jodmethyl anzulagern und wird durch einstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Base im zugeschmolzenen Rohr auf 110° das Methylat als schwefelgelbe feste Masse erhalten. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man es in strohgelben Nadeln. In kaltem

Wasser, sowie in kochendem Alkohol ist es sehr schwer löslich; leicht in kochendem Wasser. Es zeigt keinen glatten Schmelzpunkt und schmilzt unter Zersetzung bei 241—247°.

Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2417 g lufttrockene Substanz gaben in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt: 0,1685 g Ag J, entspr. 37,69 % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N \cdot JCH_3$	
J: 37,90 %	37,69 %

Nitrirung des β-Naphtochinaldins.

Durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Chinaldin gelangten Döbner und v. Miller[1]) zu den Mononitrochinaldinen. Auch die anderen Chinaldinbasen lieferten bei analoger Ausführung des Versuches immer nur Mononitroderivate. So durfte man wohl erwarten, dass auch das β-Naphtochinaldin bei gleicher Behandlung ein Mononitronaphtochinaldin liefern würde. Alle meine in dieser Richtung gemachten Versuche führten indess nicht zu dem gewünschten Ziel, sondern es entstand ein Gemenge höher nitrirter Basen. Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt:

10 g Basis in 40 g concentrirter Salpetersäure gelöst, wurden in ein Gemisch von 60 g rauchender Salpetersäure und 60 g englischer Schwefelsäure portionenweise eingetragen. Die Temperatur erhöht sich dabei auf 50—60°. Nachdem sämmtliche Basis in das Säuregemisch eingetragen ist, lässt man noch circa 1/2 Stunde stehen und giesst sodann in viel kaltes Wasser. Dabei scheidet sich sofort ein fleischrother flockiger Körper aus.

Kocht man den so erhaltenen rohen Nitrokörper wiederholt mit Alkohol, so gelingt es nicht, ihn vollständig in Lösung zu bringen; es bleibt circa die Hälfte ungelöst zurück. Dies Verhalten berechtigt wohl zur Annahme, dass vorliegender Rohnitrokörper zum mindesten aus zwei verschiedenen Nitrobasen besteht.

I. Alkoholische Lösung,

Aus der rothgelben alkoholischen Lösung krystallisirt nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Alkokols ein Gemisch von braunrothen Warzen und braunen Prismen. Es

[1]) Berl. Ber. XVII. 1699.

gelang nicht, die beiden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von einander zu trennen. Löst man das Gemenge in kochendem Eisessig und lässt erkalten, so krystallisiren zuerst die schwerer löslichen braunen Prismen aus und erst später die Warzen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus genanntem Lösungsmittel gelingt es nun, zwei verschiedene Nitrokörper zu isoliren.

Die in braunrothen Warzen krystallisirende Nitrobase schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 226—227°. Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1427 g lufttrockene Substanz gaben: 18,2 ccm Stickstoff bei 730 mm Barometerstand und 15°, entspr. 14,39% N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_9(NO_2)_2N$	I.	II.
N: 14,84%	14,39%	14,45%

Obwohl beide Stickstoffbestimmungen nicht scharfe Resultate aufweisen, so kann dennoch kein Zweifel über das Vorliegen eines Dinitro-β-Naphtochinaldins obwalten und ist es vielleicht möglich, dass durch geringe Beimengungen von dem in Prismen krystallisirenden Nitrokörper der Stickstoffgehalt etwas herabgedrückt ist.

Der in braunen Prismen krystallisirende Nitrokörper schmilzt constant bei 250°. Die Prismen werden an der Luft schon nach einigen Augenblicken matt, verlieren ihre Farbe, sind dann vollständig weiss und undurchsichtig.

Wegen der zu geringen Quantität war es leider nicht möglich, eine Analyse auszuführen.

II. In Alkohol unlöslicher Nitrokörper.

Löst man den in Alkohol unlöslichen Theil des Rohnitrokörpers in kochendem Eisessig und lässt erkalten, so krystallisirt auch hier ein Gemenge zweier Nitrokörper aus und zwar der eine in Schüppchen bezw. Täfelchen, der andere (Hauptmenge) in schönen gelbrothen dünnen Nadeln. Krystallisirt man nochmals aus kochendem Eisessig um, so

scheidet sich sofort nach dem Filtriren der kochend heissen Lösung in geringer Menge ein Nitrokörper aus, der bei 277° schmilzt. Er krystallisirt in graubraunen glänzenden Blättchen, welche auch bei längerem Liegen an der Luft ihre Farbe nicht verändern. In Alkohol ist er so gut wie unlöslich; in Eisessig äusserst schwer löslich. Bei der Analyse desselben wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1085 g lufttrockene Substanz gaben: 19,0 ccm Stickstoff bei 714 mm Druck und 19°, entspr. 18,96% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_7 (NO_2)_4 N$	
N: 18,76%	18,96%

Vorliegender Nitrokörper ist demnach: Tetranitronaphatochinaldin.

Beim Erkalten des Filtrats von diesem Tetranitronaphtochinaldin scheiden sich lange gelbrothe Nadeln aus, welche ähnlich dem bei 250° schmelzenden Nitrokörper nach kurzem Liegen an der Luft ihre Farbe und ihren Glanz verlieren und dann beinahe weiss sind. Diese Erscheinung mag wohl zu dem Schluss führen, dass hier ursprünglich das Acetat des Nitrokörpers vorlag und dieses dann an der Luft Essigsäure abgab. Der vollständig trockene Nitrokörper schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 230°. Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0,1822 g Substanz gaben: 24,8 ccm Stickstoff bei 714 mm Druck und 19°, entspr. 14,74% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_9 (NO_2)_2 N$	
N: 14,84%	14.74%

Es liegt demnach auch in diesem Nitrokörper eine Dinitroverbindung vor.

Von den vier isolirten Nitrobasen sind nach Analyse also zwei als Dinitro-β-Naphtochinaldine und eine als Tetranitro-β-Naphtochinaldin anzusprechen, während die vierte noch unbestimmt ist.

Da es nun nicht gelang, auf diese Weise zu einem Mononitronaphtochinaldin zu kommen, so wurde noch versucht, ob vielleicht der folgende Weg zum Ziel führt.

Das trockene salpetersaure Salz der Base wird in kleinen Portionen in englische Schwefelsäure eingetragen. Das Nitrat löst sich sehr rasch auf, die Schwefelsäure färbt sich sofort gelb, später rothgelb und erwärmt sich gegen Schluss um circa 12—15°.

Nachdem sämmtliches Nitrat eingetragen ist, lässt man noch ungefähr 5 Stunden stehen und giesst dann in die 20—30fache Menge Wasser ein. Dabei scheidet sich sofort ein gelblich rother amorpher Körper aus. Derselbe kann aus kochendem Alkohol krystallisirt erhalten werden und stellt dann schöne weisse Nadeln dar. Dieselben schmelzen nicht glatt (205—212°). In kaltem Alkohol ist der vorliegende Nitrokörper fast unlöslich; schwer löslich in verdünnter Essigsäure und warmem Eisessig. Vollständig unlöslich ist er in Petroläther. Am leichtesten löst er sich in Benzol.

Die Analyse zeigte, dass nicht eine, sondern zwei Nitrogruppen in die Base eingetreten waren.

0,2121 g Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,0736 g H_2O und 0,4658 g CO_2 entspr. 3,86% H und 59,82% C.

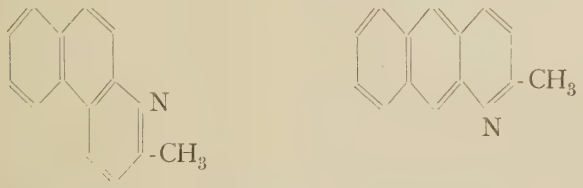
0,2291 g Substanz gaben: 31,4 ccm Stickstoff bei 20° und 713 mm Barometerstand, entsp. 14,75% N.

Berechnet für: $C_{14}H_9(NO_2)_2N$	Gefunden:
C: 59,37%	59,82%
H: 3,18%	3,86%
N: 14,84%	14,75%

Oxydation des β-Naphtochinaldins.

Wie Eingangs erwähnt, sind für die Constitution des β-Naphtochinaldins zwei Fälle denkbar, je nachdem bei der Condensation die Anordnung der Kohlenstoffatome phenanthrenartig oder anthracenartig vor sich geht. Die folgenden beiden Formeln kommen demnach in Frage:

I. II.



Es war nun zu erwarten, durch die Oxydation die Zweifel, welche von diesen beiden Constitutionsformeln der Base zukommt, lösen zu können.

Der Versuch, die Basis in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure zu oxydiren, wie es bisher immer geschehen war, führte zu keinem Resultat. Die mannigfaltigsten Modifikationen der Versuchsbedingungen fruchteten nichts. Bei Anwendung von wenig Chromsäure wird der weitaus grösste Theil der Basis unverändert zurückgewonnen, bei Anwendung eines Ueberschusses von Chromsäure tritt totale Verbrennung ein und nur minimale Quantitäten der Base werden zurückgewonnen.

Anders verhält sich das β-Naphtochinaldin gegen Kaliumpermanganat. Von demselben wird es ziemlich glatt oxydirt und hat sich als zweckmässigstes Verfahren folgendes erwiesen:

Je 10 g Base werden in 1 1/2 Liter Wasser suspendirt und dann hiezu 10 g reine concentrirte Schwefelsäure gegeben. Die Basis geht hiebei als Sulfat vollständig in Lösung. Zur erkalteten Lösung wird nun portionenweise eine Lösung von 30 g Permanganat in 500 ccm Wasser gegeben. Es findet

ziemlich rasch Reduktion des Permanganats statt und entwickelt sich dabei etwas Kohlensäure. Vom ausgeschiedenen Braunstein wird alsdann abfiltrirt, das schwach sauer reagirende Filtrat genau mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und vollends zur Trockne eingedampft. Der vollständig trockne Salzrückstand gibt bei mehrmaligem Auskochen mit Alkohol an denselben nur geringe Mengen unveränderter Basis neben etwas Ortho-Phtalsäure, welche durch Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften erkannt wurde, ab. Kocht man nun das Kaliumsulfat mit Wasser aus, so geht es nicht vollständig in Lösung, sondern es bleibt ein graubrauner Körper ungelöst zurück. Derselbe erweist sich schon bei oberflächlicher Untersuchung als das Mangansalz einer organischen Säure. Zur Gewinnung letzterer wird fraglicher Körper in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der sauren Lösung sämmtliches Mangan durch kohlensaures Kalium gefällt. Das Filtrat vom Mangancarbonat wird genau neutralisirt und dann, da Mineralsäuren keine Ausscheidung hervorrufen, durch Zusatz von Zinknitrat das Zinksalz der Säure gefällt. Dieses wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzink auf dem Wasserbad etwas eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich eine Menge weisser stark glänzender Nadeln aus, besonders wenn die Krystallisation rasch erfolgt. Tritt indess langsame Krystallisation ein, so scheiden sich farblose, harte, fest mit einander verwachsene Prismen aus. Prismen wie Nädelchen schmelzen bei 201° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung.

Die in Nadeln krystallisirende Säure ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, leichter in kochendem. Ihre wässerige Lösung wird von Ferrichlorid nicht, von Ferrosulfat citronengelb gefärbt. Bei 100° getrocknet verliert sie nicht an Gewicht. Bei der Verbrennung wurden folgende Werthe erhalten:

0,1152 g lufttrockene Säure gaben 0,0499 g H_2O und 0,2759 g CO_2, entspr. 4,77% H und 65,27% C.

0,3786 g lufttrockene Säure lieferten 18,8 ccm Stick-

stoff bei 21° und 720 mm Barometerstand, entspr. 5,37% N.

Eine zweite Verbrennung lieferte mit der ersten übereinstimmende procentische Daten.

Diese Zahlen führen nun zur Formel: $C_{14}H_{11}NO_4$,

Berechnet für: $C_{14}H_{11}NO_4$	Gefunden: I.	II.
C : 65,37 %	65,38 %	65,27 %
H : 4,28 „	4,97 „	4,77 „
N : 5,44 „	—	5,37 „

Die in Prismen krystallisirende Säure ist nach ihren krystallographischen Eigenschaften verschieden von der eben besprochenen in Nadeln krystallisirenden. Ausserdem enthält sie auch Wasser, das bei 100° entweicht. Das Löslichkeitsverhältniss zu Wasser und ihr Verhalten zu Ferrichlorid und Ferrosulfat stimmt mit der ersten Säure überein. Die Analyse der getrockneten Säure ergab folgende Resultate:

0,1859 g getrocknete Säure gaben: 0,081 g H_2O und 0,4445 g CO_2 entspr. 4,84% H und 65,19% C.

0,2354 g getrocknete Säure gaben: 12,6 ccm Stickstoff bei 19° und 719 mm Druck, entspr. 5,85% N.

Ferner gaben:

0,2524 g lufttrockene Säure bei 100° 0,0163 g H_2O ab entspr. 6,46%.

Die in vorliegender Analyse der bei 100° getrockneten Säure erhaltenen Zahlen stimmen aber mit denen für die obenbeschriebene in Nadeln krystallisirende Säure gefundenen überein.

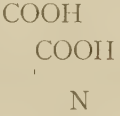
Berechnet für: $C_{14}H_{11}NO_4$	Gefunden:
C : 65,37 %	65,19 %
H : 4,28 „	4,84 „
N : 5,44 „	5,85 „

Berechnet für: $C_{14}H_{11}NO_4 + H_2O$	Gefunden: I.	II.
H_2O : 6,58 %	6,46 %	6,70 %

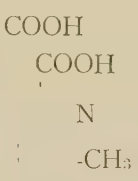
Der krystallographische Unterschied zwischen beiden Säuren ist demnach durch den Wassergehalt bedingt.

Vergleicht man nun die aus diesen Analysen folgende Zusammensetzung der Säure: $C_{14}H_{11}NO_4$ mit der der Basis: $C_{14}H_{11}N$, so findet man, dass erstere durch blosse Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff aus letzerer entstanden ist, ganz analog der Oxydation des β-Naphtochinolins, welches nach SKRAUP und COBENZL[1]) durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff in die β-Phenylpyridindicarbonsäure übergeht.

Demnach dürfte die bei der Oxydation des β-Naphtochinaldins erhaltene Säure $C_{11}H_{11}NO_4$ als Methyl-Phenylpyridindicarbonsäure oder vielleicht richtiger als Carboxy-Phenylpicolincarbonsäure angesprochen werden. Da nun der β-Phenylpyridindicarbonsäure, wie SKRAUP mit Sicherheit nachgewiesen hat, die Constitution



zukommt, so wird mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Constitution für die Carboxy-Phenylpicolincarbonsäure die folgende angenommen werden dürfen.

 = Carboxy-Phenylpicolincarbonsäure.

Nach dieser Annahme dürfte sich die Constitution des β-Naphtochinaldins ohne weiteres wie folgt ergeben:

= β-Naphtochinaldin.

[1]) Monatshefte IV. 455.

Die Ausbeute an genannter Säure ist so gering, dass an einen weiteren Abbau derselben nicht gedacht werden konnte.

Dass die nach Analogie mit der SKRAUP'schen β-Phenylpyridindicarbonsäure gezogenen Schlüsse auf die Constitution der Carboxy-Phenylpicolincarbonsäure und hieraus der Basis selbst richtig sind, wird die weiter unten beschriebene Naphtochinolincarbonsäure beweisen. Bevor ich jedoch darauf eingehe, sollen hier noch einige Reaktionen und Salze der Carboxyphenylpicolincarbonsäure angegeben werden.

Verhalten der Carboxyphenylpicolincarbonsäure zu Metallsalzen.

Chlorbaryum, erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure keine Fällung.

Chlorcalcium, verhält sich wie Chlorbaryum.

Manganchlorür, ruft nach einiger Zeit eine weisse krystallinische Ausscheidung hervor. Der Niederschlag stellt mikroskopische Prismen dar. Er ist nahezu unlöslich in Wasser.

Zinknitrat, bringt in der Lösung des Ammonsalzes einen anfangs amorphen, beim Kochen aber krystallinisch werdenden, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag hervor.

Kupferacetat, schlägt die Säure in Form eines hellgrünen aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Salzes nieder.

Die übrigen Metallsalze erzeugen meist amorphe im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge.

Neutrales Natriumsalz, $C_{14}H_9Na_2NO_4+2H_2O$.

Das Salz wird dargestellt durch Neutralisation einer abgewogenen Menge Säure mit der äquivalenten Menge Sodalösung. Die wässerige Lösung wird zuerst auf dem Wasserbad eingeengt und dann über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Erst aus syrupdicker Lösung scheidet sich das Salz in feinen, verwachsenen Kryställchen aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, selbst in kaltem, nahezu unlöslich in kaltem

Alkohol; sehr schwer in kochendem. Eine im lufttrockenen Salz vorgenommene Natrium- und Wasserbestimmung bestätigen obige Formel. Dabei wurden die folgenden Werthe erhalten.

0,2220 g lufttrockenes Salz gaben: 0,0926 g SO_4Na_2 entspr. 18,21% Na_2O.

0,2237 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0238 g H_2O entspr. 10,63%.

Berechnet für: $C_{14}H_9Na_2NO_4+2\ H_2O$	Gefunden:
Na_2O: 18,36%	18,21%
H_2O: 10,68%	10,63%

Das Salz verliert sein Krystallwasser grösstentheils erst bei 150°.

Das in ganz analoger Weise dargestellte neutrale Kaliumsalz krystallisirt noch schwieriger als das Natriumsalz und ist noch leichter löslich.

Zink-Salz $C_{14}H_9ZnNO_4+1^1/_2H_2O$.

Wird die wässerige, kalte Lösung des Ammonsalzes mit Zinknitrat gefällt, so erhält man einen weissen amorphen Niederschlag, der in kaltem Wasser leicht löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich aber beim Kochen sehr rasch ein krystallinisches Salz aus, welches man auch direct erhält, wenn man die Lösung heiss fällt. Das Salz ist wasserhaltig und gibt den grössten Theil seines Wassers erst über 150° ab. Die Analyse führte zu obiger Formel.

0,3202 g lufttrockenes Salz verloren bis zu 200° getrocknet 0,0257 g H_2O und hinterliessen: 0,0745 g ZnO; ferner gaben: 0,2910 g lufttrockenes Salz: 0,0673 g ZnO.

Berechnet für: $C_{14}H_9ZnNO_4+1^1/_2H_2O$	Gefunden: I.	II.
H_2O: 7,78%	8,02%	—
ZnO: 23,34%	23,27%	23,13.

Kupfer-Salz, $C_{14}H_9CuNO_4+1^1/_2H_2O$.

Versetzt man eine einigermassen concentrirte wässerige Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Kupferacetatlösung,

so entsteht ein blaugrüner, vollständig amorpher Niederschlag. Nimmt man hingegen die Fällung in stark verdünnter Lösung vor, so fällt nach und nach ein krystallinisches, blaugrünes Kupfersalz aus, das unlöslich ist in Wasser und im Ueberschuss des Fällungsmittels. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt es Blättchen dar. Das Salz ist wasserhaltig, nimmt aber bei 150° noch nicht an Gewicht ab; bei 200° ist es total zersetzt.

Bei der Verbrennung des lufttrockenen Salzes ergaben sich folgende Resultate:

0,3133 g lufttrockenes Salz gaben: 0,1079 g H_2O und 0,5658 g CO_2.

Ferner gaben zwei im lufttrockenen Salz vorgenommene Metallbestimmungen folgende Werthe:

0,2858 g lufttrockenes Salz gaben: 0,0653 g CuO und 0,1436 g lufttrockenes Salz gaben: 0,0328 g CuO.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_9CuNO_4 + 1^1/_2H_2O$	I.	II.
C: 48,69%	49,25%	—
H: 3,47%	3,79%	—
CuO: 22,89%	22,84%	22,85.

Verarbeitung des Manganniederschlages.

Der bei der Oxydation sich ausscheidende Braunstein wird mit einer ganz verdünnten Natronlauge zweimal ausgekocht und das alkalische Filtrat eingeengt. Hiebei scheidet sich das Natriumsalz einer zweiten Säure aus und zwar fast vollständig, wenn die Lösung etwas überschüssiges freies Aetznatron enthält. Dasselbe wird abgesaugt, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Säure abgeschieden. So erhalten, stellt diese ein gelbliches Pulver dar, das unter dem Mikroskop betrachtet sich als krystallinisch erweist.

Auf diese Weise gewinnt man aus 50 g Basis 23—25 g rohe Säure. Zur Reinigung wird sie nochmals in das schön krystallisirende, leicht rein zu erhaltende Natriumsalz verwandelt und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Man erhält sie auf diese Weise als fast weisses, krystallinisches Pulver. Die lufttrockene Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 187°. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung und Entwicklung von zu Husten reizenden Dämpfen. Sie ist in kaltem wie kochendem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, woraus sie in weissen, äusserst feinen filzigen Nädelchen krystallisirt. In kochendem Eisessig ist sie ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. Beim Liegen an der Luft scheint sie sich theilweise zu zersetzen. Die zahlreichen Analysen, der auf verschiedene Weise gereinigten Säure führten zu keinem bestimmten Resultat. (Die Säure wurde lufttrocken im Vacuum getrocknet und bei 100° getrocknet wiederholt analysirt.) Es wurde daher vorläufig auf Feststellung der Formel für die freie Säure verzichtet und versucht, durch Analyse irgend eines Salzes ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Dazu schien be-

sonders das schön krystallisirende und leicht rein zu erhaltende Natriumsalz geeignet zu sein. In der That ergab auch dessen Analyse ohne Schwierigkeiten gut stimmende Resultate.

Natrium-Salz $C_{14}H_8NaNO_2+2^1/_2H_2O$.

Fragliche Säure wird in verdünnter warmer Natronlauge gelöst und das beim Erkalten ausfallende Natriumsalz noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in sehr schönen, stark glänzenden weissen Schüppchen bezw. Nädelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter dagegen in heissem löslich sind.

Das lufttrockene Salz verliert zwar schon bei 120° den grössten Theil seines Krystallwassers, ist aber bei 205° getrocknet noch nicht ganz wasserfrei, wie ich aus nachstehenden Analysen ersah.

0,2441 g des bei 205° getrockneten Salzes gaben: 0,0884 g H_2O und 0,6145 g CO_2, entsprechend: 4,01% H und 68,65% C. Ferner hinterliessen diese 0,2441 g Na-Salz 0,0523 g CO_3Na_2 und ausserdem ergab eine directe Natrium-Bestimmung: 0,2723 g des bei 205° getrockneten Salzes gaben: 0,0767 g SO_4Na_2 und schliesslich gaben:

0,3518 g getrocknetes Salz 19,0 ccm. Stickstoff bei 19° und 722 mm Barometerstand; entsprechend: 5,91% N.

Eine im lufttrockenen Natriumsalz vorgenommene Wasserbestimmung ergab folgendes:

1,2068 g Salz verloren bis zu 205° getrocknet: 0,1806 g H_2O entspeechend: 14,96%.

Diese Zahlen führen nun zur Formel: $C_{14}H_8NaNO_2$, bezw. $C_{14}H_8NaNO_2+2^1/_2H_2O$.

Berechnet für: $C_{14}H_8NaNO_2+2^1/_2H_2O$	Gefunden:	
H_2O: 15,52%	14,96%	
Berechnet für: $C_{14}H_8NaNO_2$	Gefunden: I.	II.
C: 68,57%	68,65%	—
H: 3,27 „	4,01 „	—
N: 5,71 „	5,91 „	—
Na: 9,38 „	9,29 „	9,14

Somit kommt der Säure selbst die Formel: $C_{14}H_9NO_2$ zu und erweist sich also als: Naphtochinolincarbonsäure.

= β-Naphtochinolincarbonsäure.

Ihre Entstehung ist demgemäss ganz analog der Bildung der Chinaldinsäure von DÖBNER und v. MILLER[1]) aus Chinaldin, nur mit dem Unterschiede, dass hier Chromsäure, bei mir aber übermangansaures Kali angewendet wurde, ein Reagens, das beim Chinaldin sofort zur Spaltung des Pyridinkerns führt.

Reaktionen und Salze der β-Naphtochinolincarbonsäure.

Baryum-Salze erzeugen in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Säure einen anfangs amorphen, aber bei anhaltendem Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag, der aus mikroskopischen sternförmig gruppirten Prismen besteht.

Kalk-Salze erzeugen einen weissen amorphen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag.

Zink-Salze fällen einen weissen, vollständig amorphen Niederschlag.

Ebenso erzeugen Nickel-, Cobalt-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze amorphe im Ueberschuss des Fällungsmittels nahezu unlösliche Niederschläge.

Neben dem Natrium- und Baryumsalz ist das Ammonsalz noch das einzige Salz der β-Naphtochinolincarbonsäure, das krystallisirt zu erhalten ist. Es scheidet sich bei Neutralisation der Säure mit Ammoniak sehr rasch als krystallinischer unter dem Mikroskop schön ausgebildete Nadeln, bezw. Stäbchen darstellender Niederschlag aus.

---

[1]) Berl. Ber. XVI. 2472.

Baryum-Salz $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba+4H_2O$.

Versetzt man die heisse wässerige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, der durch anhaltendes Kochen krystallinisch wird. Der Niederschlag ist so gut wie unlöslich in Wasser sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels. Wasser- und Baryumbestimmung bestätigen obige Formel. Es ergaben sich folgende Werthe:

0,2426 g lufttrockenes Salz verloren bis zu 200° getrocknet 0,0262 g H_2O entsprechend: 10,79% H_2O und hinterliessen: 0,0736 g CO_3Ba oder 23,56% BaO.

Berechnet für: $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba+4H_2O$	Gefunden:
H_2O: 11,03 %	10,79%
BaO: 23,43 %	23,56%

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht bereits bei 100°; vollständig wasserfrei scheint jedoch das Salz bei 200° noch nicht zu sein; doch ist eine Steigerung der Temperatur wegen bereits beginnender Zersetzung nicht zulässig.

Kupfer-Salz $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu+1^1/_2H_2O$.

Fällt man die heisse wässerige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Kupfernitrat- oder Sulfatlösung, so entsteht ein grüner, vollständig amorpher Niederschlag, der indess nach einigem Stehen krystallinisch wird. Er ist unlöslich in Wasser, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die im lufttrockenen Salz vorgenommenen Metallbestimmungen weisen darauf hin, dass es $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält. Von denselben verliert das Salz beim Trocknen bis zu 150° nur $^1/_2$ Molekül. Höher zu erhitzen ist indess nicht rathsam, da schon über 150° Zersetzung eintritt. Die Verbrennung des bei 150° getrockneten Salzes bestätigte, dass noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten war.

Die diesbezüglichen Resultate sind:

0,2423 g lufttrockenes Salz hinterliessen 0,0360 g CuO.

0,2882 g „ „ „ 0,0430 g „

0,6019 g „ „ verloren bei 150°: 0,0116 g H_2O

0,3255 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben: 0,1129 g H_2O und 0,7640 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + 1^1/_2 H_2O$	I.	II.
Cu O: 14,79%	14,86%	14,92.
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + H_2O$		
C: 64,00%	64,02%	
H: 3,43%	3,84 „	
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + ^1/_2 H_2O$		
H_2O: 1,74%	1,93%	

Die β-Naphtochinolincarbonsäure bildet aber nicht nur mit Basen Salze, sondern infolge ihres basischen Charakters ist sie auch befähigt mit Mineralsäuren und mit Metallchloriden Verbindungen einzugehen. Es mögen hier nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz beschrieben werden.

Salzsaures-Salz, $C_{14}H_9NO_2 . HCl$.

Löst man die Naphtochinolincarbonsäure in viel verdünnter kochender Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten das Chlorhydrat in haarfeinen Nadeln von gelber Farbe krystallisirt. Dasselbe dissociirt mit Wasser und Alkohol sehr leicht. Es ist sehr schwer löslich in verdünnter kochender Salzsäure.

Die Analyse führte zu obiger Formel.

0,2445 g lufttrockenes Salz gaben: 0,1315 g Ag Cl entspr. 13,29 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_9NO_2 . HCl$	
Cl: 13,67%	13,29%

Demnach ist das Salz wasserfrei.

Nitrat und Sulfat der Naphtochinolincarbonsäure bilden wie das Chlorhydrat, gelbe, bezw. weisse äusserst feine Nädel-

chen, welche sehr schwer löslich sind in kaltem Wasser; leichter in kochendem und in Alkohol. Wie das Chlorhydrat, so zeigen auch diese beiden Salze die Eigenschaft mit Wasser zu dissociiren.

Chromat: Mit Chromsäure bildet die Naphtochinolincarbonsäure ein rothgelbes Chromat, das aus schön ausgebildeten Nädelchen, bezw. Stäbchen besteht.

Pikrat: Auch mit Pikrinsäure liefert die Naphtochinolincarbonsäure ein sehr schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz von gelber Farbe.

Chlorplatinat $(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

In der üblichen Weise dargestellt, bildet es gelbe filzige Nädelchen, welche mit Wasser sehr leicht dissociiren. Es ist sehr schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure.

Sorgt man dafür, dass die Lösung bei der Fällung so verdünnt ist, dass beim Zusatz des Platinchlorids nicht sofort eine Ausscheidung erfolgt, so fällt das Platinat allmählig als dunkel orangefarbener grobkrystallinischer Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop betrachtet als aus schön ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen besteht. Sie zeigen folgende Form:

Das mit verdünnter Salzsäure gewaschene Platinat gab lufttrocken analysirt folgende Werthe:

0,3193 g lufttrockenes Salz gaben: 0,0695 g Platin.

0,6245 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° getrocknet: 0,0300 g H_2O.

Berechnet für: $(C_{14}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Pt: 21,77%	21,77%
H_2O: 4,04%	4,83%

Der zu hohe Wassergehalt dürfte dadurch erklärt werden, dass das Salz bei 100° schon geringe Zersetzung erleidet. Es gelang nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure zu bestimmen, denn das Salz behielt hiebei vollständig constantes Gewicht.

Destillation der Naphtochinolincarbonsäure.

Von entscheidendem Einfluss auf die Constitution der Säure und somit der ursprünglichen Chinaldinbase durfte die trockene Destillation der Naphtochinolincarbonsäure angesehen werden. Kommt der Basis nämlich die ihr früher aus Analogiegründen vindicirte Constitution zu, so muss die Naphtochinolincarbonsäure bei der Destillation das β-Naphtochinolin von Skraup und Cobenzl[1]) liefern. Der Versuch wurde nun folgendermassen durchgeführt:

2 g Säure wurden im Schwefelsäurebad auf 190—200° erhitzt. Bei circa 185° tritt Schmelzung ein, die Masse schäumt stark und es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure. Nach Beendigung der Gasentwicklung, welche ungefähr $^1/_2$ Stunde andauert, lässt man erkalten. Die eigentümlich riechende Schmelze löst sich mit Hinterlassung von etwas verkohlter Substanz in kaltem Alkohol sehr leicht auf. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten allmählig eine undeutlich krystallisirte Base aus, welche trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht ganz weiss zu erhalten war, sondern immer einen Stich ins Gelbe zeigte.

Die so erhaltene Base schmilzt bei 90°, riecht nach Acetophenon, ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser dagegen äusserst schwer. Aus der kochend heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in blendend weissen Schüpp'chen aus. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid sofort braun und nach kurzem Stehen scheiden sich braune dem Ferrihydroxyd ähnliche Flocken aus. Von Kupferacetat wird ihre alkoholische Lösung smaragdgrün gefärbt. Nach längerer Zeit scheiden sich daraus schöne grüne prismatische Kryställchen ab.

Diesen Eigenschaften zufolge dürfte in vorliegender Basis wohl nichts anderes zu suchen sein, als das von Skraup und

[1]) Monatshefte IV. 438.

COBENZL dargestellte β-Naphtochinolin. Zur völligen Identifizirung der Basis mit der SKRAUP'schen wurden ausserdem noch einige Salze dargestellt und mit den entsprechenden von SKRAUP beschriebenen verglichen.

Chloroplatinat $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$.

Dargestellt durch Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid (im concentrirten Zustand) stellt es einen rötlich-gelben Niederschlag dar, der unter dem Mikroskop betrachtet als aus wohlausgebildeten Nadeln besteht. Krystallisirt man das so erhaltene Salz aus kochender verdünnter Salzsäure um, so erhält man es in schönen langen, aber sehr dünnen gelben Nadeln. In Wasser ist das Platinat fast unlöslich, sehr schwer löslich in Salzsäure, selbst in kochender. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1,1330 g lufttrockenes Salz verloren bei 100°: 0,0505 g H_2O entsprechend: 4,46%.

0,3273 g lufttrockenes Salz gaben: 0,0783 g Pt entsprechend: 23,92%.

0,3645 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung: 0,1019 g H_2O und 0.5465 g CO_2, entsprechend: 3,10% H und 40,87% C.

0,3843 g getrocknetes Salz lieferten: 13,6 ccm Stickstoff bei 19° und 721 mm Barometerstand oder 3,87% N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4$		
C: 40,68%	40,87%	
H: 2,61 „	3,10 „	
N: 3,65 „	3,87 „	
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$	I.	II.
H_2O: 4,48%	4,46%	4,54
Pt: 24,16 „	24,50 „	23,92

Aus dieser Analyse des Platinsalzes ergibt sich, dass der Basis die Zusammensetzung: $C_{13}H_9N$ zukommt, wie sie das Naphtochinolin verlangt. Wenn nun auch die Eigenschaf-

ten der Basis kaum einen Zweifel liessen, dass dieselbe identisch ist mit dem SKRAUP'schen β-Naphtochinolin, so zeigt sich doch in der Zusammensetzung der beiden Platinate ein Unterschied im Krystallwassergehalt, soferne das SKRAUP'sche mit einem Molekül, meines mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt. Wiederholte Analysen des auf verschiedene Weise dargestellten Salzes ergaben mir stets dieselben Resultate. Zur Aufklärung dieses immerhin räthselhaften Sachverhaltes wandte ich mich an Herrn Professor SKRAUP, um gütige Zusendung einer Probe seines Platin-Doppelsalzes. Bereitwilligst stellte mir derselbe etwas von seinem β-Naphtochinolin zur Verfügung, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin. Bei näherer Vergleichung ergab sich die Identität der beiden Basen alsbald zweifellos, denn auch das Platin-Doppelsalz der SKRAUP'schen Basis besitzt dieselbe Zusammensetzung als das von mir beschriebene und dürfte somit die kleine Abweichung auf ein Versehen SKRAUP's zurückzuführen sein.

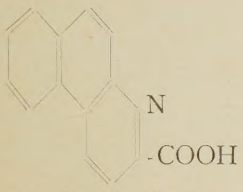
In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen fanden dann später auch LELLMANN und SCHMIDT[1]) den Wassergehalt des β-Naphtochinolin-Chlorplatinats aus Acroleïn und Bromnaphtylamin sowohl, als auch des SKRAUP'schen stets zu zwei Molekülen.

Das Pikrat bildet äusserst feine, in Alkohol sehr schwer lösliche Nädelchen, welche unter vorhergehender Dunklerfärbung bei 251—252° schmelzen. Sie zeigen somit genau den von SKRAUP und COBENZL für ihr β-Naphtochinolinpikrat angegebenen Schmelzpunkt.

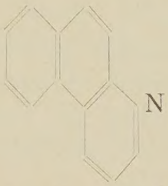
Das Chlorhydrat wird erhalten durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base. Nach längerem Stehen scheiden sich lange, spröde, etwas gelblich gefärbte Nadeln aus, welche in Alkohol sehr schwer, in Wasser aber sehr leicht löslich sind. Beim Erhitzen im Röhrchen sublimirt das Salz und zeigt also auch dieses in all seinen qualitativen Reaktionen völlige Uebereinstimmuag mit dem von SKRAUP und COBENZL beschriebenen β-Naphtochinolinchlorhydrat.

[1]) Berl. Ber. XX. 3156.

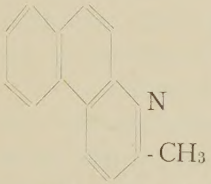
Durch den Abbau der Naphtochinolincarbonsäure zum β-Naphtochinolin ist aber jetzt wohl zweifellos einerseits die Constitution der Säure, andererseits aber die der Basis selbst ermittelt. Letztere hat also entschieden phenanthrenartige Constitution. In folgendem seien die Constitutionsformeln für die Naphtochinolincarbonsäure, das Naphtochinolin und das Naphtochinaldin zusammengestellt.



β-Naphtochinolin-Carbonsäure.



β-Naphtochinolin.



β-Naphtochinaldin.

Einwirkung von Chloral auf β-Naphtochinaldin.

Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphhtochinaldin.

W. v. MILLER und J. SPADY[1]) haben durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin, die seither nur von aromatischen Aldehyden, bezw. Ketonen und Säureanhydriden bekannte Condensation mit Chinaldin auch auf Fettaldehyde ausgedehnt und haben dadurch eine Reaktion gefunden, die nunmehr nicht allein auf Chinolinsubstitutionsprodukte, sondern auch in neuester Zeit reichliche Anwendung auf die methylirten Pyridine fand.

Ich habe nun diese interessante Reaktion auch auf das β-Naphtochinaldin angewendet, und dann versucht, das chlorhaltige Produkt durch Verseifung in die entsprechende ungesättigte Carbonsäure überzuführen.

Bringt man β-Naphtochinaldin und Chloral im molekularen Verhältniss zusammen, so tritt sofort Erwärmung ein und scheidet sich innerhalb weniger Minuten das zu erwartende Condensationsprodukt aus. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 5 Stunden im Wasserbad. Die vorerst vollständig feste Masse schmilzt rasch zusammen, wird dünnflüssig und färbt sich dabei dunkelbraun. Nach circa vierstündigem Erhitzen verdickt sie sich und endlich resultirt eine schwarzgraue strahlig-krystallisirte Masse. Dieselbe wird zerkleinert und in kochendem Benzol gelöst. Aus der dunkelbraun gefärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten der Körper bedeutend reiner aus und wird ohne Schwierigkeiten durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig weiss erhalten.

Das Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphtochinaldin krystallisirt in farblosen Rhomben vom Schmelzpunkt: 185°. In kaltem und kochendem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in Aether nahezu unlöslich. Kalter Alkohol löst nur ungemein wenig

[1]) Berl. Ber. XVIII. 3402.

davon auf, mehr dagegen kochender. Als bestes Lösungsmittel empfiehlt sich kochendes Benzol.

Die Analyse des aus Benzol gereinigten Produktes (lufttrocken) ergab folgende Resultate:

0,4092 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,1389 g H_2O und 0,8478 g CO_2, entsprechend: 3,76% H und 56,50% C.

0,4413 g Substanz gaben: 17,6 ccm Stickstoff bei 20° und 727 mm Barometerstand; entsprechend: 4,38% N.

0,3467 g Substanz lieferten 0,4395 g AgCl entsprechend: 31,35% Cl.

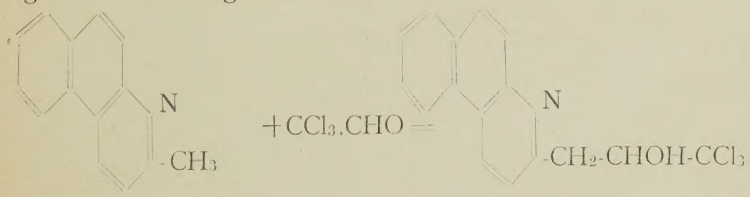
Die aus diesen Daten sich berechnenden Procentzahlen führen zur Formel: $C_{16}H_{11}NCl_3+H_2O$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{10}NCl_3+H_2O$	I.	II.	III.
C: 56,38%	56,50%	—	—
H: 3,52%	3,76%	—	—
N: 4,11%	—	4,38	—
Cl: 31,28%	—	—	31,35

Bei 100° behält das Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphtochinaldin noch vollständig constantes Gewicht. Selbst bei 150° ist der Verlust noch ein ganz minimaler und rührt nicht von Wasserabgabe her, sondern von bereits beginnender Zersetzung.

Es kann daher wohl mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass hier, sowie in den meisten anderen bis jetzt bekannten und sich analog verhaltenden Condensationsprodukten von Chinaldinbasen mit Chloral, das Wasser nicht die Rolle des Krystallwassers spielt, sondern als Constitutionswasser angesehen werden muss.

Das vorliegende Produkt dürfte also als eine Hydroxyverbindung angesprochen werden und ihre Entstehung nach folgender Gleichung zu erklären sein:



Der Versuch, das Trichlor-oxy-äthyliden-β-Naphtochinaldin in die β-Naphtochinolin-α-Acrylsäure überzuführen, gelang nicht. Nimmt man die Verseifung des Chloralproduktes in derselben Weise vor, wie v. MILLER und SPADY[1]) für das Trichloräthyliden-Chinaldin angeben, so erhält man das gesammte Chloralprodukt fast vollständig unverändert zurück.

Kein besseres Resultat lieferte die Behandlung mit alkoholischem Kali oder Natron. Die Reaktion ist hier eine so stürmische, dass in 5—10 Minuten das ganze Produkt vollständig zerstört ist und sich nur rothbraune Schmieren und harzige Körper gewinnen lassen.

[1]) Berl. Ber. XIII. 3402.